

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97109785

※ 申請日期：97.3.20

※ I P C 分類：C08G 61/12 (2006.01)

H01L 31/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

一種應用於太陽能電池之共聚高分子/A Copolymer for Solar Cell Applications

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學/National Chiao Tung University

代表人：(中文/英文) 吳重雨/Wu, Chung-Yu

住居所或營業所地址：(中文/英文)

300 新竹市大學路 1001 號/1001 Ta Hsueh Road, Hsinchu, Taiwan 300, ROC

國 籍：(中文/英文) 中華民國/R. O. C.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 韋光華/Kung-Hwa Wei

2. 張耀德/Yao-Te Chang

國 籍：(中文/英文)

1. 中華民國/R. O. C.

2. 中華民國/R. O. C.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係將一個巨大且共軛的基團引進共軛高分子的側鏈上，不但可以降低共軛高分子的能帶(bandgap)且具有改善電子傳輸效率的效果。導入兩個辛基(octyl)以改善高分子本身的溶解度，且於側鏈導入辛基-菲基-1,3-二氮雜茂(octylphenanthrenyl-imidazole)可以加速高分子內部的電荷分離，因而在照光之後提高了光電流密度，促使其光電轉換效率提升。

六、英文發明摘要：

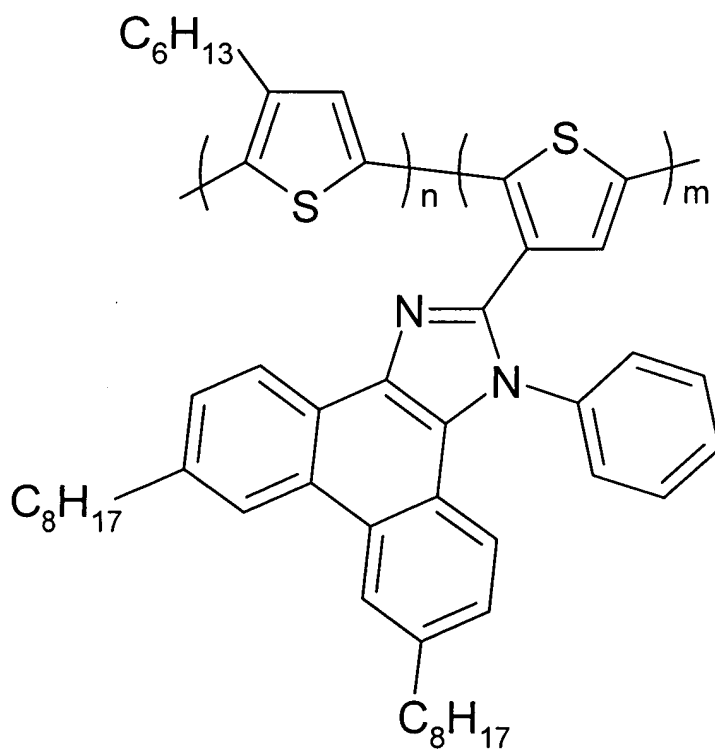
Intramolecular donor - acceptor structures prepared by binding conjugated octylphenanthrenyl-imidazole moieties covalently onto the side chains of regioregular poly(3-hexylthiophene)s exhibit lowered bandgaps and enhanced electron transfer. The lowered bandgap and the fast charge transfer both contribute to the much higher external quantum efficiencies - and, thus, much higher short-circuit current densities - for the copolymers presenting octylphenanthrenyl-imidazole moieties, relative to those of pure poly(3-hexylthiophene)s.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明提出一種共聚高分子，特別是一種能提高太陽能電池之光電流密度和光電轉換效率的共聚高分子。

【先前技術】

近年來有許多改善太陽能電池效率的研究成果發表，例如利用不同的退火溫度以及不同時間以降低元件的電阻、導入低功函數之電極或是引進不同的共軛單體以改變高分子之結構。

聚噻吩衍生物是應用於太陽能電池上的適當材料，因其具有極佳的光吸收性質和電子傳導的性質。習知的聚噻吩衍生物以含有聚(3-己基噻吩)(P3HT)和[6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲酯([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester)(PCBM)為主。若干報告顯示在標準的陽光情況下(AM 1.5G, 100 mW/cm², 25°C), P3HT 的能量轉移效率可達4%。技術方法主要在熱處理和元件結構上的改善。少數文獻提出有關引進電子傳輸基團到噻吩主鏈上，以改善高分子的共軛結構。而對於 P3HT 材料的運用，據文獻上所示，在經過多種回火條件如：電極蒸鍍前的 solvent annealing 以及電極蒸鍍上後的 post-annealing，使 P3HT/PCBM 之元件結構達到最佳狀態時，其平均光電流密度約為 10 mA/cm²，最高可以達到 12 mA/cm²。

近年來，含有提供體 - 接受體(donor - acceptor)電子對之共軛高分子的研究，因此類材料顯現出特殊的光學、電氣、和電子性質，所以受到高度關注。目前具有兩種提供體 - 接受體系統。一種是分子間提供體 - 接受體系統，通常用於太陽能電池的器材上。另一種是分子內提供體 - 接受體系統，可強化分子或高分子內的電荷轉移速率。分子或高分子內的光化學和光物理性質依光子之激發態的動能而定。

【發明內容】

為進一步改進太陽能電池的高分子之能量轉移效率，本發明將一巨大且共軛基團引進於太陽能材料之共軛高分子的側鏈上，不但可以降低共軛高分子的能帶(bandgap)，還能夠改善電子傳輸效率。

為改進太陽能電池的高分子本身的溶解度及提高照光之後的光電流密度，於側鏈導入octylphenanthrenyl-imidazole可以加速高分子內部的電荷分離，並提升光電轉換效率。

為進一步改進太陽能電池的高分子能量轉移效率，本發明設計了一種共軛之提供體 - 接受體的高分子，以含有聚(3-己基噻吩)(P3HT)作為提供體，且以具有辛基-菲基-1,3-二氮雜茂基團的側鏈作為接受體。在此類系統內，由於有效共軛長度的增加，而使電荷轉移效率增加與其能帶降低。

本發明提供之共聚物具有可使 π -電子移位的共軛高分子可以用於有機光電子器材上，因此有許多文獻研究共軛高分子在太陽能電池上的應用。

【實施方式】

因為聚噻吩衍生物是應用於太陽能電池上的適當材料，所以本發明以下敘述亦以含有聚(3-己基噻吩)(P3HT)和[6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲酯([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester)(PCBM)為主。

一般電荷轉移程序的模型有兩種：扭曲的分子間電荷轉移模型和平面的分子間電荷轉移模型。由於平面分子間的電荷轉移速率比扭曲分子間的電荷轉移速率快，在以平面的方式在高分子的側鏈上導入提供體-接受體基團之後，被激發之光子的電荷分離程序將更有效率。並且，導入側鏈上之提供體-接受體的共軛單元能吸收不同波長的陽光，且能增加所吸收之光波的幅度。所以，此種共軛高分子內不僅能更有效地吸收光(多重吸收)，亦能顯示較強之電荷轉移的能力。

在高分子上導入提供體有三種方法。第一種方法是在高分子的側鏈上導入C₆₀基團以加強電荷轉移的能力。但此種C₆₀基團減吸收極少量的光且會破壞高分子鏈的結晶能力，因而降低功率轉換的效率。第二種方法是在主鏈上合成含有提供體-接受體單元之共軛高分子。在此種方法中，因為單體的純化很困難，所以單體的製備變成一重要

的問題。第三種方法是在高分子主鏈的同一平面上加入電子提供體的共軛基團做為側鏈。此種方法的另一個優點是電子能由主鏈轉移到側鏈再轉移到[6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲酯 ([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester) (PCBM)，以產生電荷的分離。

本發明以下列方法合成出含有 octylphenanthrenyl-imidazole 的單體 M2，再利用共聚方式聚合出一系列的高分子。

如第 1 圖所示，首先製備 3,6-二溴-9,10-二氫菲 (3,6-Dibromo-9,10-dihydrophenanthrene) (1)。於一實施例中，將 NBS (9.88 g, 55.48 mmol) 逐步滴入溶於 THF (66 mL) 和醋酸 (acetic acid, 66 mL) 的 9,10-二氫菲 (9,10-dihydrophenanthrene, 5.0 g, 27.74 mmol) 溶液內，然後將混合物攪拌 20 分鐘。用水 (2 × 200 mL)，飽和 NaHCO₃ (1 × 200 mL)，然後再用水 (1 × 200 mL) 沖洗溶液。接著用乙酸乙酯 (ethyl acetate) 加以萃取，將有機層乾燥 (MgSO₄) 並濃縮成化合物 (1) (8.0 g, 85%)。

其次，製備 3,6-二溴菲-9,10-二酮 (3,6-Dibromophenanthrene-9,10-dione) (2)。於一實施例中，將 3,6-二溴-9,10-二氫菲化合物 (1) (7.0 g, 20.7 mmol) 和三氧化鉻 (chromic trioxide, 4.84 g, 46.6 mmol) 溶於醋酸酐 (acetic anhydride, 100 mL) 內，並在室溫下反應 3 小時。將溶液倒入 1 N HCl 溶液 (300 mL) 內並用乙酸乙酯 (ethyl acetate) 加以萃取，將有機層乾燥

(MgSO₄) 並濃縮成化合物(2) (6.8 g, 89%)。

接著，化合物(2)在3-噻吩羧基醛(3-thiophenecarboxaldehyde)、菲醌(phenanthrenequinone)、苯胺(aniline)、醋酸銨(ammonium acetate)、與醋酸(acetic acid)的反應之後，將6,9-二溴-1-苯基-2-(噻吩-3-)-1*H*-菲基[9,10-*d*]-1,3-二氮雜茂(6,9-Dibromo-1-phenyl-2-(thiophen-3-yl)-1*H*-phenanthro[9,10-*d*]imidazole)(3)由生成物中分離出來。在化合物(3)與辛基溴化鎂(octyl magnesium bromide)和Ni(dppp)Cl₂反應之後，將6,9-二辛基-1-苯基-2-(噻吩-3-)-1*H*-菲基[9,10-*d*]-1,3-二氮雜茂(6,9-Dioctyl-1-phenyl-2-(thiophen-3-yl)-1*H*-phenanthro[9,10-*d*]imidazole)(4)由生成物中分離出來。在化合物(4)與*N*-溴丁二醯亞胺(*N*-bromosuccinimide)(NBS)反應之後，將2-(2,5-二溴噻吩-3-)-6,9-二辛基-1-苯基-1*H*-菲基[9,10-*d*]-1,3-二氮雜茂(M2)由生成物中分離出來。

之後，如第2圖所示，2,5-二溴-3-己基噻吩(M1)和2-(2,5-二溴噻吩-3-)-6,9-二辛基-1-苯基-1*H*-菲基[9,10-*d*]-1,3-二氮雜茂(M2)的聚合反應聚合出太陽能電池的高分子。

接著說明(M1)與(M2)比例不同所產生的影響。表1表示本發明所進行的各種比例聚合的樣品：

表 1:

高分子莫耳比	P3HT	P28	P46	P64	P82	P91
M1 的莫耳分率	100%	80%	60%	40%	20%	10%
M2 的莫耳分率	0	20%	40%	60%	80%	90%

表 2 顯示合成高分子的分子量、劣化溫度 (degradation temperature)、和玻璃轉移溫度 (glass transition temperature)。

表 2:

	Mn ($\times 10^4$)	Mw ($\times 10^4$)	PDI	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	Td ($^{\circ}\text{C}$) ^a
P3HT	1.35	1.57	1.20	54.8	387.9
P28	1.10	1.56	1.46	71.4	382.4
P46	1.05	1.44	1.47	**	367.1
P64	0.98	1.46	1.48	**	332.4
P82	0.90	1.39	1.54	**	321.2
P91	0.89	1.38	1.56	**	313.3

表 3 列出合成高分子的最大的吸收波長 (λ_{\max}) 和光學能帶。這顯示隨著導入之辛基-菲基-1,3-二氮雜茂基團的量增加, 最大的吸收波長 (λ_{\max}) 跟著變大, 但光學能帶跟著變小。

表 3:

高分子	吸收		光學能帶 (eV)
	溶液 (nm)	薄膜 (nm)	
P3HT	439	510 (544, 595)	1.91
P28	445	522 (550, 600)	1.88
P46	451	530 (611)	1.86
P64	460	538 (628)	1.85
P82	466	546 (630)	1.83
P91	470	550 (634)	1.80

表 4 列出合成高分子在不同波長下之電子轉移的速率常數。顯示當高分子與 PCBM 混合時，其電子轉移速率比 P3HT 還快，而其中當接收之光發光波長為 600 奈米時，P91/PCBM 的電子傳輸機率為 3.46 相對高於 P3HT/PCBM 的電子傳輸機率 1.45，且當接收光波長分別為 620 奈米以及 660 奈米時，P91 之電子傳輸機率分別為 1.67 以及 1.04，亦高於 P3HT 之 0.31，也顯示 P91 具為較佳的電子傳輸能力。

表 4：

物質 λ / nm	P3HT				P91			
	k_q / s^{-1}	k_T / s^{-1}	k_{ET} / s^{-1}	k_{ET} / k_q	k_q / s^{-1}	k_T / s^{-1}	k_{ET} / s^{-1}	k_{ET} / k_q
600	1.1×10^{12}	2.7×10^{12}	1.6×10^{12}	1.45	5.2×10^{11}	2.3×10^{12}	1.8×10^{12}	3.46
620	7.6×10^{11}	1.0×10^{12}	2.4×10^{11}	0.31	4.5×10^{11}	1.2×10^{12}	7.5×10^{11}	1.67

	10^{11}						10^{11}	
660	4.7×10^{11}	6.2×10^{11}	1.5×10^{11}	0.31	2.3×10^{11}	4.7×10^{11}	2.4×10^{11}	1.04

表 5 列出太陽能電池的高分子光電性質。這顯示 P91/PCBM 元件的短路電流密度最高以及光電轉換效率最佳。

表 5：

	短路電流密度 J_{sc} (mA/cm ²)*	開路電壓 V_{oc} (V)	充填係數 FF (%)	功率轉換效率 PCE (%)
P3HT	8.3	0.6	42.0	2.26
P46	10.1	0.64	37.4	2.42
P64	11.7	0.66	34.2	2.63
P82	13.0	0.67	33.1	2.85
P91	13.7	0.68	37.2	3.45

含有 octylphenanthrenyl-imidazole 基團之單體，因為導入 octyl 官能基改善高分子之溶解度問題。而導入了 octylphenanthrenyl-imidazole 基團也降低了 P3HT 的能帶，且因 donor-acceptor 效應，改善了高分子內部的電荷分離能力，因此在將高分子與 PCBM 參混後製備成元件，經由照光後之高分子因為內部電荷分離的能力提升，且 P91/PCBM 薄膜具有較佳的電子傳輸能力，而使其光電流密度大大提高。本發明以元件結構為 ITO / PEDOT:PSS / Polymers : PCBM (1:1, w/w) / Ca / Al 的太陽能電池為

例，進行光電流量測，發現光電流之電流密度隨著 octylphenanthrenyl-imidazole 基團引進量的增加而大大的提升，由原先的 8.3 mA/cm^2 (P3HT) 提升到 13.7 mA/cm^2 (P91) 且光電轉換效率也由 2.26% (P3HT) 提升到 3.45% (P91) 提升了 50% 。對於 P3HT 這材料在運用上，在經過多種回火條件如：電極蒸鍍前的 solvent annealing 以及電極蒸鍍上後的 post-annealing，使 P3HT/PCBM 之元件結構達到最佳狀態時，平均的光電流密度約為 10 mA/cm^2 ，最高可以做到 12 mA/cm^2 ，相對於本發明所合成出的結構材料，P64 之高分子的電流密度即可高達 11.7 mA/cm^2 。故當導入之辛基-菲基-1,3-二氮雜茂基團的量達 90% 之後，更可將光電流密度提升到 13.7 mA/cm^2 ，且其光電轉換效率也還保有 3.45% 。主要是因為導入辛基-菲基-1,3-二氮雜茂基團後，提升了共聚高分子本身之電荷分離效果，進而促使高分子本身在照光後，產生光電流密度的提升。

其次，本發明以元件結構為 ITO / PEDOT:PSS / Polymers : PCBM (1:1, w/w) / Ca / Al 的太陽能電池為例，說明導入 octylphenanthrenyl-imidazole 基團後，促使了高分子本身內部電荷分離效果提升，而提升了高分子照光之後之光電流密度，且因此將光電轉換效率由 2.26% 提升到 3.45% 。

第 3 圖顯示高分子在固態下的 UV-Vis 光譜。對於 P91 而言，在 270 nm 下的小波峰顯示共軛之菲基-1,3-二氮雜茂 (phenanthrenyl-imidazole) 的存在。至於最大的吸收

波長(λ_{\max})，P3HT 為 510 nm 且 P91 為 550 nm，這顯示 P91 共聚高分子的能帶(bandgap) 比純 P3HT 的能帶還低。

第 4 圖顯示高分子薄膜的光激發光譜(photoluminescence)(PL)。圖中顯示隨著導入之辛基-菲基-1,3-二氮雜茂基團的量增加，光激發跟著變小。

第 5 圖顯示 PCBM、高分子、和高分子與 PCBM 混合物的螢光轉換曲線。圖中顯示當高分子與 PCBM 混合時，其值會降低，且 P91 與 PCBM 混合時，更明顯看出電子傳輸效率明顯增加，因此 P91 具備有優於 P3HT 的電子傳輸機率。

第 6 圖顯示共聚高分子/PCBM 太陽能電池的外部量子效率(external quantum efficiency, EQE)。圖中顯示 P91/PCBM 元件的外部量子效率最高，也驗證了 P91/PCBM 具有較強的吸光能力，並將光轉為電流之能力較佳，因此其短路電流密度會較高。

第 7 圖顯示高分子太陽能電池之電流密度-電壓的性質。圖中顯示 P91/PCBM 元件的短路電流密度最高，且 P91/PCBM 元件的開路電壓最高，因此，P91/PCBM 元件的光電轉換效率最高。

第 8 圖顯示 a) P3HT/PCBM 和 b) P91/PCBM 薄膜之原子力顯微鏡的影像，圖中顯示 P91/PCBM 相對於 P3HT/PCBM 具有較大的表面粗糙度且較規則的結構因此增加了元件內部的吸光能力以及降低了元件內部電荷傳輸距離。

以上所述僅為本發明之較佳實施例而已，並非用以限定本發明之申請專利範圍；凡其它未脫離本發明所揭示之

精神下所完成之等效改變或修飾，均應包含在下述之申請專利範圍內。

【圖式簡單說明】

第 1 圖所示為本發明中合成 M1 化合物以及合成 M2 化合物的方法。

第 2 圖所示為 M1 化合物和 M2 化合物的聚合反應。

第 3 圖顯示在固態下的 P3HT 與 P91 的 UV-Vis 光譜。

第 4 圖顯示在固態下的合成高分子薄膜的光激發光譜。

第 5 圖顯示 PCBM、高分子、和高分子與 PCBM 混合物的螢光轉換曲線。

第 6 圖顯示共聚高分子/PCBM 太陽能電池的外部量子效率。

第 7 圖顯示高分子太陽能電池之電流密度-電壓的性質。

第 8 圖顯示 (a) P3HT/PCBM 和 (b) P91/PCBM 薄膜之原子力顯微鏡的影像。

【主要元件符號說明】

無

十、申請專利範圍：

1. 一種含有聚 (3-己基噻吩) 的太陽能電池共聚高分子，包含：

一 共軛高分子主鏈，該共軛高分子含有聚 (3-己基噻吩) 以作為一提供體，包含：

2,5-二溴-3-己基噻吩(M1)；以及

2-(2,5-二溴噻吩-3-)-6,9-二辛基-1-苯基-1H-菲基[9,10-d]-1,3-二氮雜茂單體(M2)所聚合而成，其中該 2-(2,5-二溴噻吩-3-)-6,9-二辛基-1-苯基-1H-菲基[9,10-d]-1,3-二氮雜茂(M2)單體，包含：

6,9-二辛基-1-苯基-2-(噻吩-3-)-1H-菲基[9,10-d]-1,3-二氮雜茂；以及

N-溴丁二醯亞胺 (N-bromosuccinimide) 所反應而成；以及

複數個辛基-菲基-1,3-二氮雜茂基團鍵結該共軛高分子主鏈的一側鏈。

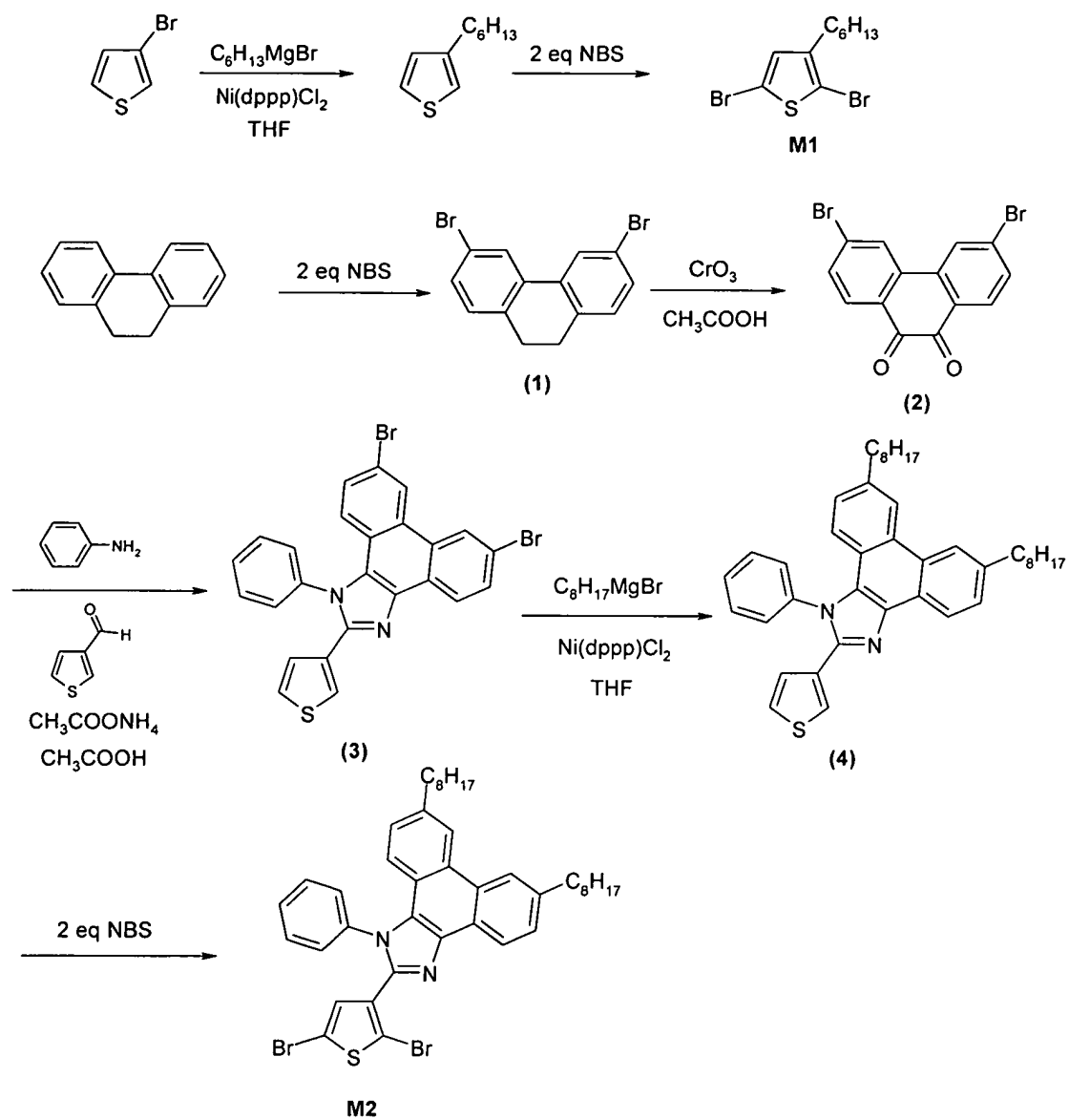
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之含有聚 (3-己基噻吩) 的太陽能電池共聚高分子，其中該 6,9-二辛基-1-苯基-2-(噻吩-3-)-1H-菲基[9,10-d]-1,3-二氮雜茂，包含：

6,9-二溴-1-苯基-2-(噻吩-3-)-1H-菲基[9,10-d]-1,3-二氮雜茂與辛基溴化鎂；以及

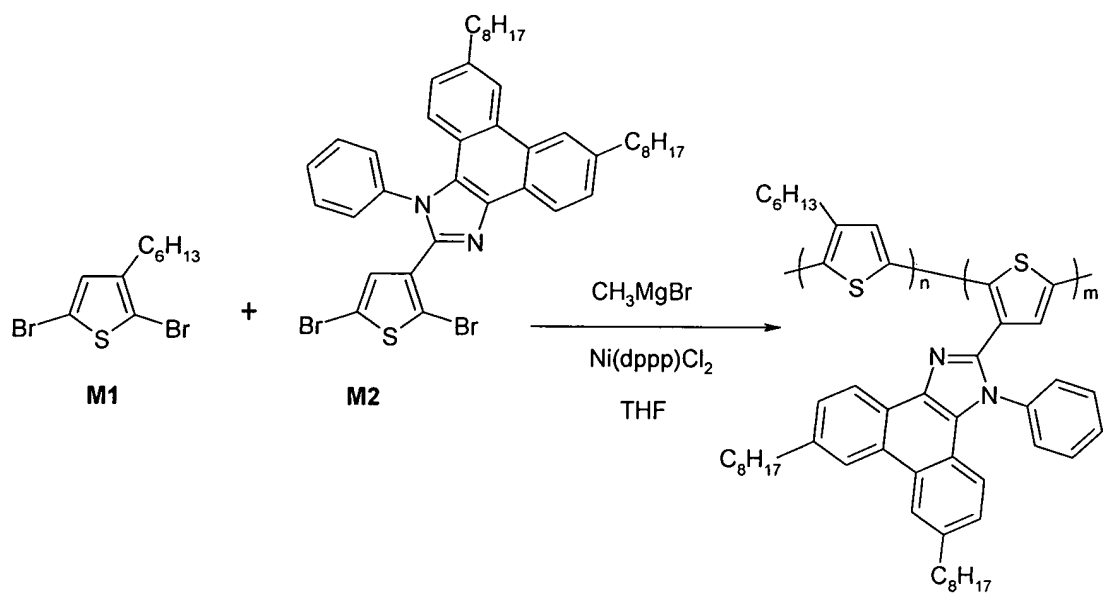
Ni(dppp)Cl₂ 所反應而成。

3. 如申請專利範圍第 3 項所述之含有聚 (3-己基噻吩) 的太陽能電池共聚高分子，其中該 6,9-二溴-1-苯基-2-(噻吩-3-)-1H-菲基[9,10-d]-1,3-二氮雜茂係由 3-噻吩羧基醛、菲醌、苯胺、醋酸銨、以及醋酸所反應而成。

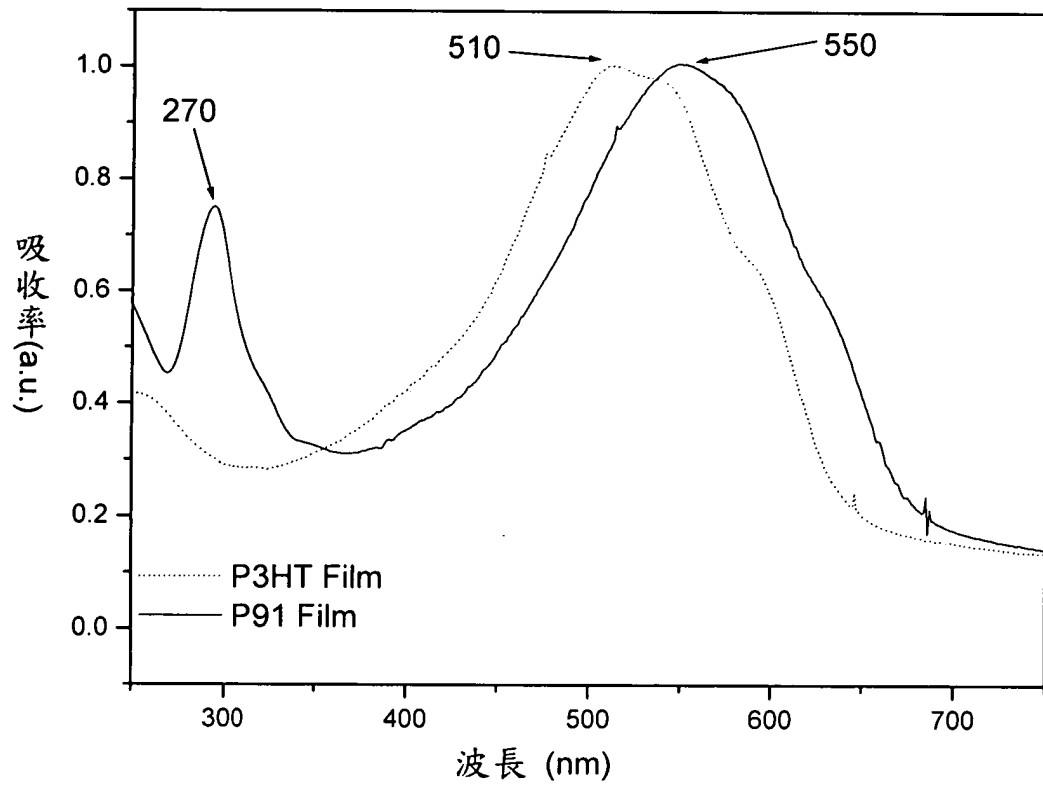
十一、圖式：



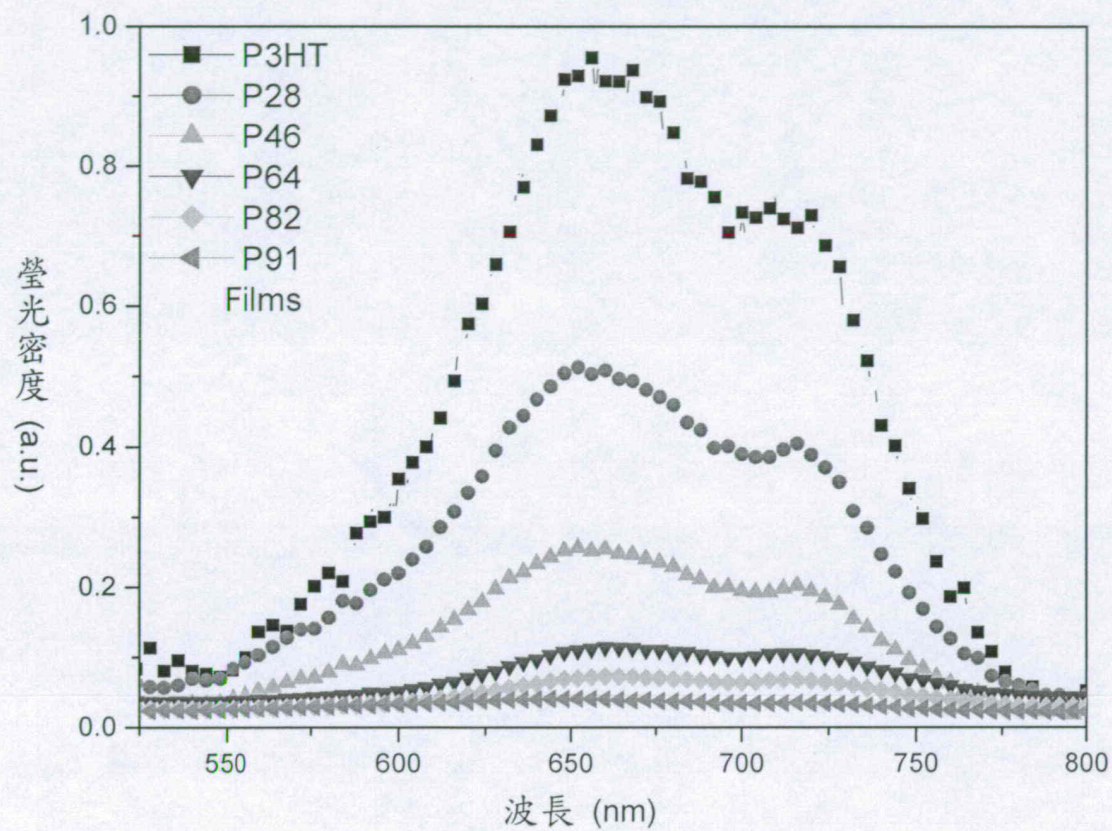
第 1 圖



第 2 圖

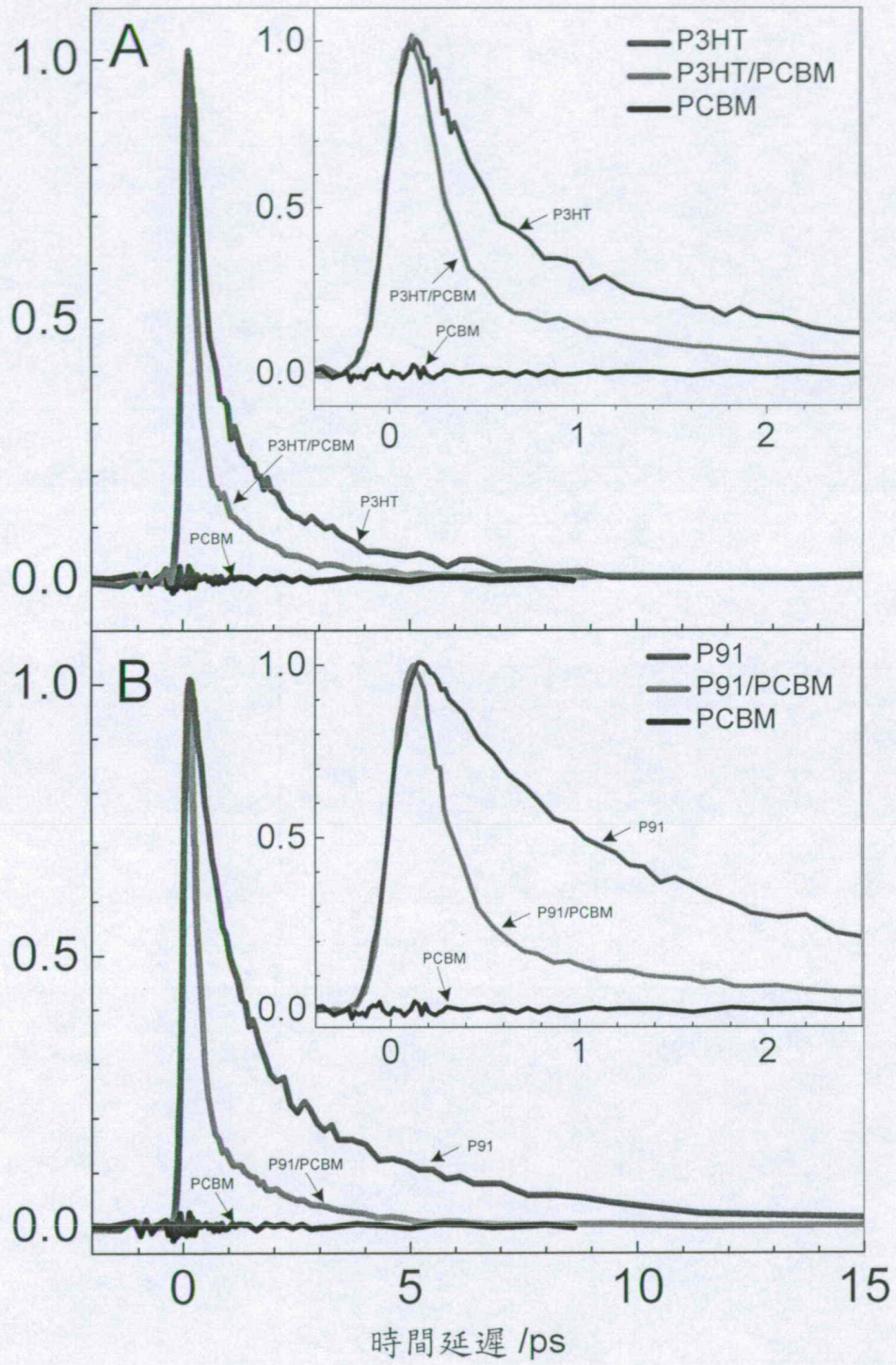


第 3 圖

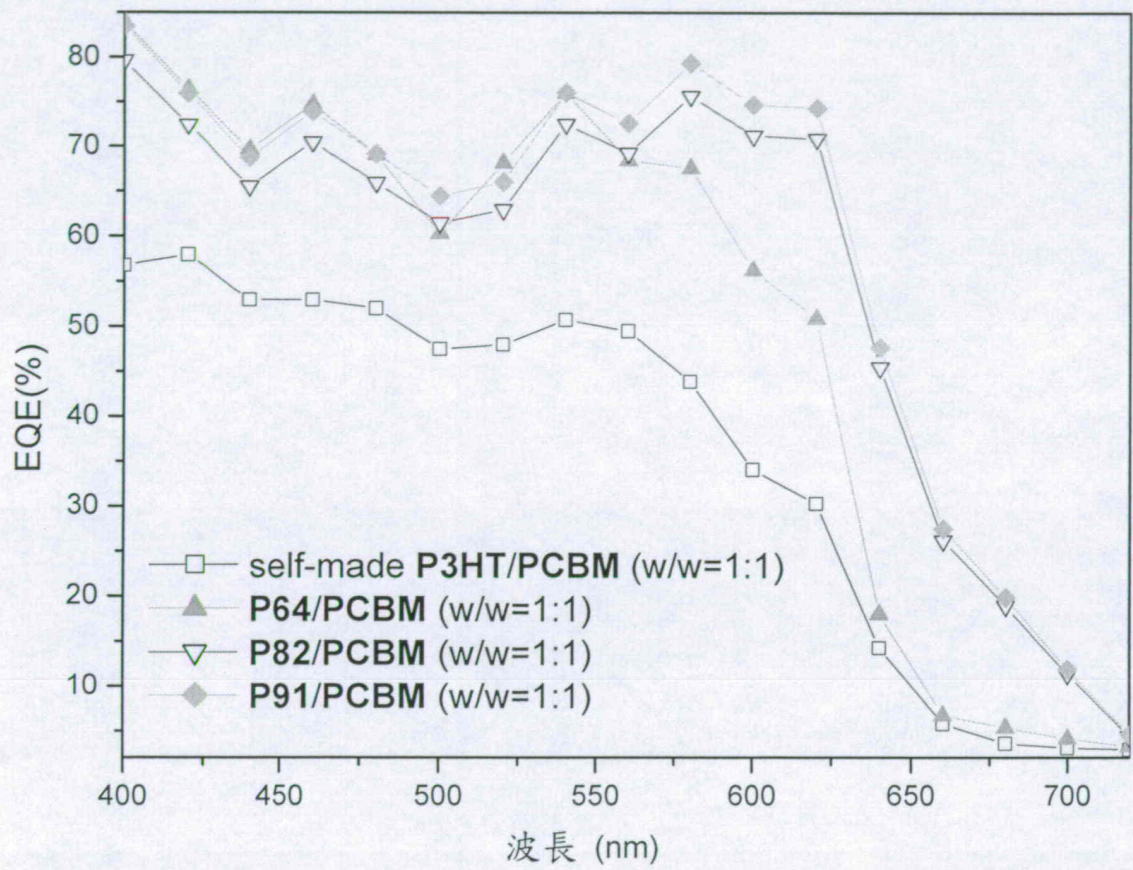


第 4 圖

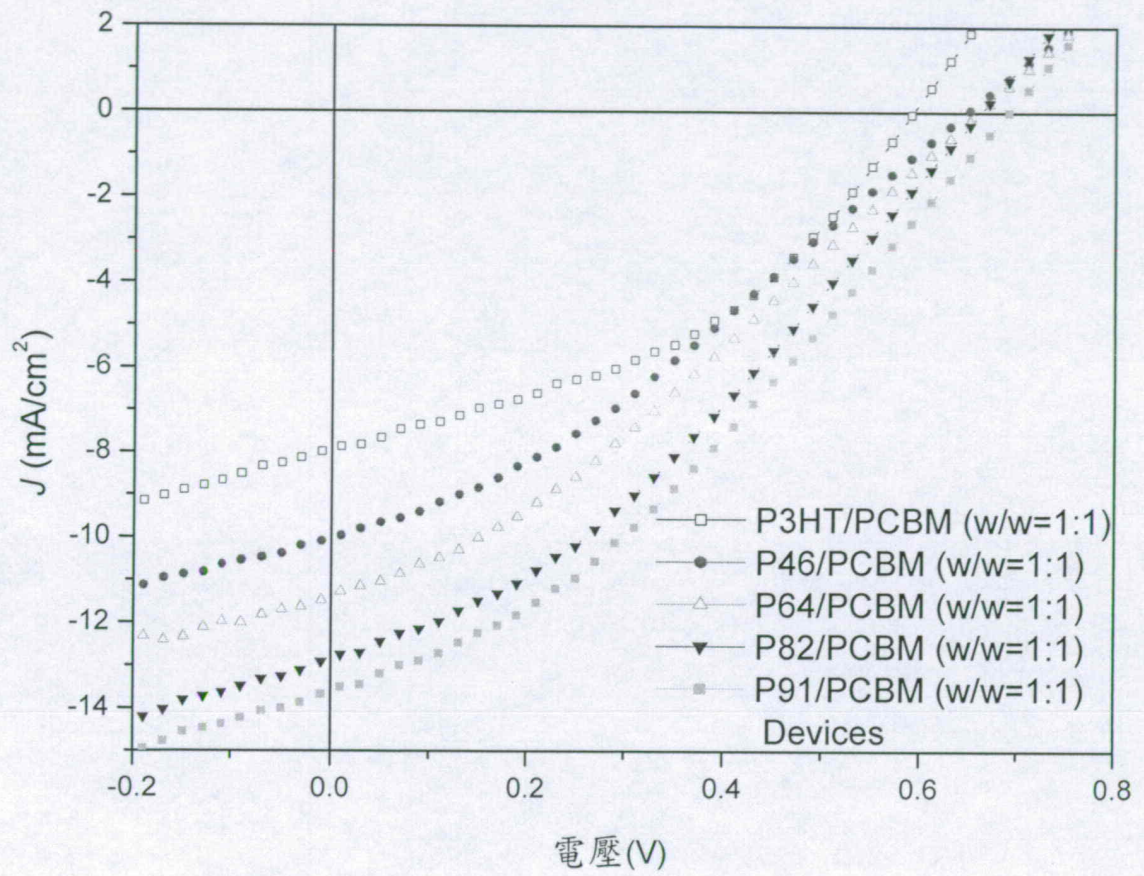
螢光轉換訊號



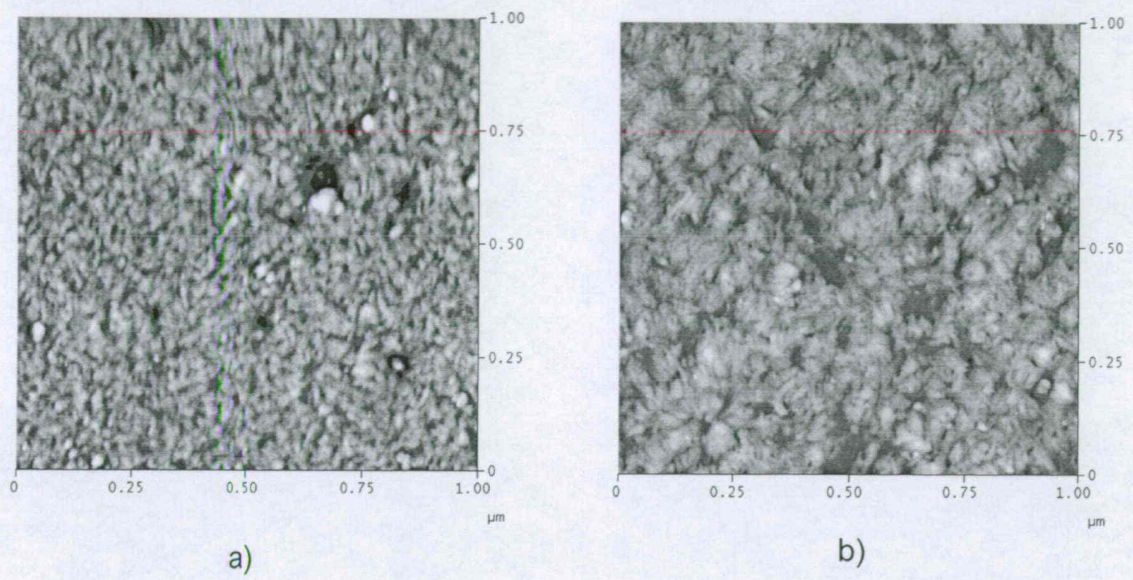
第 5 圖



第 6 圖



第 7 圖



第 8 圖